

Es konnte bis jetzt wenigstens festgestellt werden, dass beide Verbindungen gleiche Molekulargrösse besitzen.

Molekulargewichtsbestimmung der Ketoform. Eisessig 15.8 g. 0.3992 g Subst. lieferten eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.309° , 0.6951 g Subst. von 0.541° .

$C_{16}H_{25}O_4Cl$. Ber. M 316.5.

Gef. » 318.9, 317.1.

Analyse und Molekulargewichtsbestimmung des öligen Isomeren.

0.1549 g Subst.: 0.3431 g CO_2 , 0.1110 g H_2O .

0.2970 g Subst.: 0.1356 g AgCl.

Eisessig 18.3 g. 0.6783 g Subst. lieferten eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.477° .

$C_{16}H_{25}O_4Cl$. Ber. C 60.66, H 7.90, Cl 11.22.

Gef. » 60.41, » 7.96, » 11.29.

Ber. M 316.5. Gef. M 303.

16. R. Dietz: Die Löslichkeit der Halogensalze des Zinks und Cadmiums.

Studien über die Löslichkeit der Salze. II.

(Mittheilung aus der phys.-techn. Reichsanstalt, vorgetragen in der Sitzung vom 12. December 1898.)

Ueber die Löslichkeit der Halogensalze des Zinks und Cadmiums liegen in der Literatur fast ausschliesslich Angaben von Kremers¹⁾ und Étard²⁾ vor. Dieselben haben bei ihren Bestimmungen nur zum geringsten Theil Rücksicht auf die Hydratzustände genommen. Roozeboom³⁾ hat jedoch in seinen grundlegenden Arbeiten über die Gleichgewichtsbedingungen zwischen festen und flüssigen Verbindungen gezeigt, wie sehr die Löslichkeit durch die verschiedenen Hydratzustände beeinflusst wird. Zahlreiche Chemiker, vor Allem van 't Hoff, haben diese Beobachtung für eine grosse Anzahl von Salzen bestätigt. Es schien daher zweckmässig, die Löslichkeit der Halogensalze des Zinks und Cadmiums auf's Neue einer Untersuchung zu unterwerfen, bei der die Kenntniss der in Betracht kommenden Salzmodifikationen als Grundlage diene.

Zinkchlorid.

Von Hydraten des Zinkchlorids sind bekannt $ZnCl_2 + H_2O$, $ZnCl_2 + 1\frac{1}{2} H_2O$, $ZnCl_2 + 2 H_2O$, $ZnCl_2 + 3 H_2O$. Die Existenz dieser Modifikationen ist von mir bestätigt worden, ausserdem wurde ein Hydrat mit $2\frac{1}{2}$ Mol. Wasser ermittelt.

¹⁾ Pogg. Annal. 103, 57.

²⁾ Annal. de Chim. et Phys. 7, 2, 503.

³⁾ Zeitschr. für phys. Chem. 4, 33, 1889; 10, 477, 1892.

Die Bestimmungen der Löslichkeit der verschiedenen Modificationen wurden nach bekannten Methoden ausgeführt und ergaben folgende Resultate.

Es enthielten die gesättigten Lösungen:

von	bei t	g ZnCl_2 in 100 g Lösung	Moleküle Wasser auf 1 Mol. ZnCl_2
$\text{ZnCl}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$	— 5°	64.50	4.24
»	0°	67.58	3.62
»	+ 7° Schmp.	71.57	3.00
$\text{ZnCl}_2 + 2\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	0°	67.42	3.65
»	+ 8°	71.96	2.94
»	+ 13° Schmp.	75.14	2.50
$\text{ZnCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	0°	67.56	3.62
»	+ 10°	73.70	2.69
»	+ 19° Schmp.	79.07	2.00
$\text{ZnCl}_2 + 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	0°	67.45	3.64
»	+ 10°	73.65	2.69
»	+ 20°	80.08	1.88
»	+ 26° Schmp.	83.43	1.50
$\text{ZnCl}_2 + 1 \text{H}_2\text{O}$	0°	74.33	2.60
»	+ 11°	78.25	2.10
»	+ 27°	84.61	1.37
ZnCl_2	+ 15°	79.12	1.99
»	+ 20°	81.19	1.75
»	+ 41°	82.21	1.63
»	+ 60°	83.51	1.49
»	+ 100°	86.01	1.23

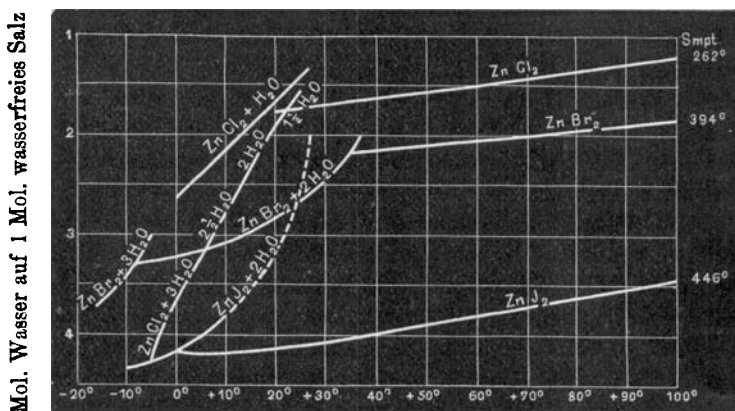


Fig. I.

Aus der beigegeführten Curventafel, Fig. I, ersieht man, dass das wasserfreie Salz von 23° an im stabilen Zustand sich befindet. Unterhalb dieser Temperatur ist es labil, seine Löslichkeit bis 20° jedoch noch zu verfolgen; bei niedriger Temperatur geht es schnell durch Aufnahme von Wasser in das Hydrat mit 1½ Mol. Wasser über.

Das Salz mit 1 Mol. Wasser unterscheidet sich von den wasserreicheren Hydraten durch seine grössere Löslichkeit. Es ist nur im labilen Zustande vorhanden. Die Löslichkeit desselben ist jedoch zwischen 0° und 27° gut zu bestimmen, da die Aufnahme von Krystallwasser sehr langsam erfolgt. Unterhalb 0° findet aber eine schnelle Wasseraufnahme statt, und oberhalb 27° tritt in kürzester Zeit eine Spaltung unter Abscheidung von wasserfreiem Zinkchlorid ein. Das Hydrat mit $1\frac{1}{2}$ Wasser ist von 23° aufwärts im labilen Zustand, eine Umsetzung in das wasserfreie Salz aber nach stundenlangem Halten des geschmolzenen Hydrates auf 26° nicht wahrzunehmen. Nur der Zusatz eines Krystalles des Anhydrids veranlasste beim Reiben eine Trübung durch ausgeschiedenes, wasserfreies Salz.

Die Bestimmungen der Löslichkeit der wasserreicheren Hydrate ergaben fast die gleiche Löslichkeit mit dem vorübergehenden. Man hat vielfach beobachtet, dass die wasserärmeren Salzhydrate eine mit steigender Temperatur weniger steil ansteigende Löslichkeitscurve besitzen als die wasserreicheren. Bei dem Zinkchlorid gilt dies augenscheinlich auch für das Anhydrid und das Monohydrat gegenüber den wasserreicheren Hydraten. Zwischen diesen letzteren sind die Unterschiede nicht so leicht wahrnehmbar; sie sind aber auch hier vorhanden.

Geht man von der Löslichkeit des Hydrates $\text{ZnCl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ aus und betrachtet die Schmelzpunkte der einzelnen Hydrate als deren Uebergangspunkte, so würde sich die Löslichkeit des Zinkchlorids von -5° bis $+26^{\circ}$ in einer bei $+7^{\circ}$, 13° und 19° gebrochenen Linie darstellen, deren Curvenstücke mit abnehmendem Wassergehalte des Salzes an Steilheit mehr und mehr verlieren. Die Winkel, unter welchen sich die Einzelcurven schneiden, betragen jedoch nur einige Grade, sodass die gebrochene Linie im Ganzen nur wenig gekrümmt erscheint. Die genauere Feststellung der Uebergangspunkte würde daher schwierig sein.

In manchen Fällen konnte man die Löslichkeit eines Hydrates erheblich unterhalb des Schmelzpunktes von wasserreicherem Salze verfolgen, ohne dass ein merklicher Uebergang des Bodensalzes in das letztere erfolgte; bei weiterer Erniedrigung der Temperatur konnte dann aber der labile Zustand des Systems an dem eintretenden Uebergange beim Einsäen von Krystallen des wasserreicheren Salzes erkannt werden. Dieser Uebergang erfolgte in jedem Falle sehr langsam, dem geringen Löslichkeitsunterschied der Salzmodification entsprechend.

Zinkbromid.

Für das Zinkbromid kann man die drei Zustände ZnBr_2 , $\text{ZnBr}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnBr}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ beobachten.

Die Bestimmungen der Löslichkeit der verschiedenen Modificationen ergaben folgende Resultate.

Die gesättigte Lösung enthielt:

von	bei t	g ZnBr_2 in 100 g Lösung	Mol. Wasser auf 1 Mol. ZnBr_2
$\text{ZnBr}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$	— 15°	77.13	3.70
»	— 10°	78.45	3.43
»	— 5°	80.64 Schmp.	3.00
$\text{ZnBr}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	— 8°	79.06	3.31
»	0°	79.55	3.21
»	+ 13°	80.76	2.98
»	+ 25°	82.46	2.66
»	+ 30°	84.08	2.36
»	+ 37°	86.20 Schmp.	2.00
ZnBr_2	+ 35°	85.45	2.13
»	+ 40°	85.53	2.11
»	+ 60°	86.08	2.02
»	+ 80°	86.57	1.94
»	+ 100°	87.05	1.86

Die Löslichkeitscurven schneiden sich bei -8° und $+35^\circ$ unter beträchtlichem Winkel. Die stabilen Zustände entsprechen also bis -8° dem Salz mit $3 \text{H}_2\text{O}$, von -8° bis $+35^\circ$ dem Salz mit $2 \text{H}_2\text{O}$, darüber dem Anhydrid.

Zinkjodid.

Ausser dem wasserfreien Zinkjodid kann man ein Hydrat mit 2 Mol. Wasser erhalten. Ein solches mit 4 Mol. Wasser, welches Lubarsky¹⁾ vor einigen Monaten beschrieben hat, habe ich nicht erhalten können. Die Löslichkeit des Anhydrids und des Dihydrats wurde festgestellt wie folgt:

Die gesättigte Lösung enthielt:

von	bei t	g ZnJ_2 in 100 g Lösung	Mol. Wasser auf 1 Mol. ZnJ_2
$\text{ZnJ}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	— 10°	80.50	4.29
»	— 5°	80.77	4.22
»	0°	81.16	4.12
»	+ 10°	82.06	3.87
»	+ 22°	83.12	3.60
»	+ 27°	89.52 Schmp.	2.00
ZnJ_2	0°	81.11	4.13
»	+ 18°	81.20	4.10
»	+ 40°	81.66	3.98
»	+ 60°	82.37	3.79
»	+ 80°	83.05	3.63
»	+ 100°	83.62	3.48

Der Schnittpunkt der Curven liegt nach Fig. 1 bei 0° , bei welcher Temperatur die Stabilität des Systems vom Dihydrat auf das Anhydrid übergeht.

¹⁾ Journ. der russisch. phys.-chem. Ges. 28, 470.

Cadmiumchlorid.

Von Hydraten des Cadmiumchlorids sind beschrieben ein solches mit 1 Mol. Wasser von Pickering¹⁾ und von Cohen²⁾, mit 2 Mol. Wasser von v. Hauer³⁾, mit 5 Mol. Wasser von Worobiew. Es ist mir nicht gelungen, die Hydrate mit 2 und 5 Mol. Wasser zu gewinnen, dagegen solche mit $2\frac{1}{2}$ und 4 Mol. Wasser. Die Darstellung derselben ist aus den Löslichkeitsverhältnissen des Cadmiumchlorids leicht zu erkennen.

Die Löslichkeitsbestimmungen ergaben folgende Resultate:

Die gesättigte Lösung enthält:

von	bei t	g CdCl ₂ in 100 g Lösung	Mol. Wasser auf 1 Mol. CdCl ₂
CdCl ₂ + 4 H ₂ O	— 9°	43.58	13.16
»	0°	49.39	10.42
»	+ 10°	55.58	8.12
»	+ 15°	59.12	7.03
CdCl ₂ + 2½ H ₂ O	— 10°	44.35	12.76
»	0°	47.37	11.15
»	+ 18°	52.53	9.15
»	+ 30°	56.27	7.90
»	+ 36°	57.91	7.39
CdCl ₂ + 1 H ₂ O	+ 10°	57.47	7.52
»	+ 20°	57.35	7.56
»	+ 40°	57.51	7.51
»	+ 60°	57.77	7.43
»	+ 80°	58.41	7.24
»	+ 100°	59.52	6.90

Die Schnittpunkte der in Fig. II aufgeführten Curven liegen bei — 5° und + 34°. Die Stabilität der Salzmodifikationen kommt dementsprechend bis — 5° dem Tetrahydrat, von — 5° bis + 34° dem Salz mit $2\frac{1}{2}$ Mol. Wasser, darüber dem Monohydrat zu.

Cohen hat bei seinen Bestimmungen der Umwandlungstemperaturen auf elektrischem Wege die Existenz eines Dihydrats angenommen und den Uebergangspunkt zum Monohydrat bei 34.10° gefunden.

Ein dritter Schnittpunkt der Curven der beiden Zweige der labilen Zustände liegt bei + 12°. Ein directer Uebergang des Monohydrats in das Tetrahydrat oder umgekehrt konnte jedoch nicht beobachtet werden.

Ausser den beschriebenen Hydraten kann man eine isomere, labile Form des Hydrates mit $2\frac{1}{2}$ Mol. Wasser erhalten, wenn man eine 50-procentige Lösung von wasserfreiem Salz langsam über Schwefelsäure verdunsten lässt. Man erhält so derbe Nadeln, die beim Berühren mit einem Glasstab oder Umschütteln der Lösung

¹⁾ Journ. of the Chemical Soc. 1887, 75.

²⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 14, 71.

³⁾ Wiener Akad. Berichte 13, 449; 15, 23; 17, 331.

schnell in die stabile Form übergehen. Es konnten daher Löslichkeitsversuche nicht gemacht werden. Die Lösung, welche von den während einiger Stunden ausgeschiedenen Nadeln entnommen wurde, enthielt etwa 2 pCt. Salz mehr, als die gesättigte Lösung der stabilen Modification.

Cadmiumbromid.

Cadmiumbromid ist wasserfrei und als Tetrabromid bekannt. Ein dem Chlorid analoges Hydrat mit $2\frac{1}{2}$ Mol. Wasser zu gewinnen, ist nicht gelungen. Man kann jedoch aus gemischten Lösungen des Chlorids und Bromids Krystalle erhalten, deren Zusammensetzung der Formel $(\text{CdCl}_2 \cdot \text{CdBr}_2) + 5\text{H}_2\text{O}$ entspricht. Ausserdem existirt das Hydrat $\frac{1}{2}$ mit 1 Mol. Wasser. Die Löslichkeitsbestimmungen führten zu folgendem Resultat:

Die gesättigte Lösung enthielt:

von	bei t	g CdBr_2 in 100 g Lösung	Mol. Wasser auf 1 Mol. CdBr_2
$\text{CdBr}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	0°	37.92	24.74
»	+ 18°	48.90	16.10
»	+ 30°	56.90	11.45
»	+ 38°	61.84	9.32
$\text{CdBr}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+ 35°	60.29	9.95
»	+ 40°	60.65	9.80
»	+ 45°	60.75	9.76
»	+ 60°	61.10	9.62
»	+ 80°	61.29	9.54
»	+ 100°	61.63	9.41

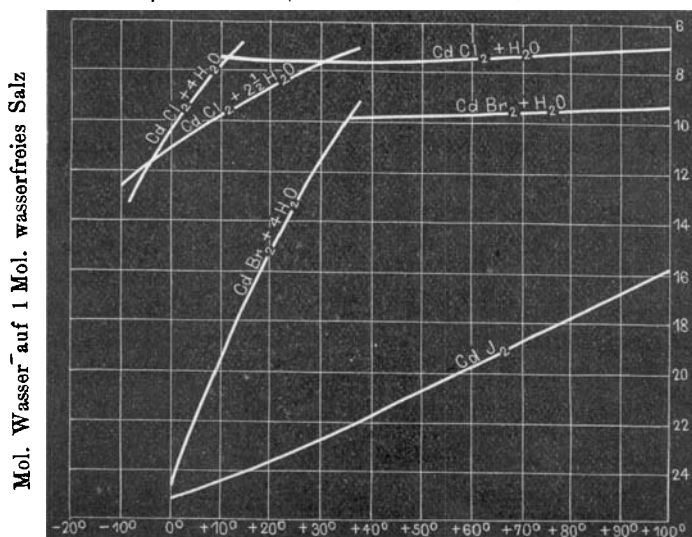


Fig. II.

Der Schnittpunkt der Curven, Fig. II, liegt also bei $+36^{\circ}$, bei welcher Temperatur der Uebergang des Tetrahydrats in das Monohydrat erfolgt.

Cadmiumjodid.

Cadmiumjodid ist nur wasserfrei bekannt; die gesättigte Lösung enthält:

bei t	g CdJ_2 in 100 g Lösung	Mol. Wasser auf 1 Mol. CdJ_2
0°	44.39	25.41
$+18^{\circ}$	46.02	23.85
$+50^{\circ}$	49.35	20.87
$+75^{\circ}$	52.65	18.29
$+100^{\circ}$	56.08	15.92

Diese Zahlenwerthe stimmen annähernd mit denjenigen früherer Beobachter überein. Man sieht aus der Fig. II, dass die Curve dem Schmelzpunkt des Salzes zustrebt.

Charlottenburg, 20. December 1898.

17. B. Funk: Die Löslichkeit einiger Metallnitrats.

Studien über die Löslichkeit der Salze. III.

[Mittheilung aus der phys.-techn. Reichsanstalt; vorgetragen in der Sitzung vom 12. December 1898.]

Ueber die Nitrats von Magnesium, Zink, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer und Cadmium liegen zwar in der Literatur bereits zahlreiche Angaben vor, doch ist die Kenntniss der Hydrate dieser Salze noch in vieler Beziehung lückenhaft, und namentlich sind die Löslichkeitsverhältnisse derselben noch ungenügend erforscht. Die folgende Untersuchung sucht die Curven für die Löslichkeit der einzelnen Salzhydrate festzustellen.

I. Magnesiumnitrat.

Das Magnesiumnitrat ist bisher nur in seiner Form als Hexahydrat bekannt; dasselbe schmilzt bei 90° und giebt beim Versuch,